

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-206942

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/24	MMT			
216/14	MKX			
220/36	MMQ			
220/38	MMS			

D 2 1 H 1 / 34

E

審査請求 有 請求項の数 9 F D (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-327397	(71) 出願人	591004685 エルフ アトケム ソシエテ アノニム ELF ATOCHEM SOCIETE ANONYME フランス国 92800 ビュトー ラ デフ ァンス 10 クール ミシュレ 4-8
(22) 出願日	平成4年(1992)11月12日	(72) 発明者	マリー-ジョゼ リナ フランス国 69005 リヨン リュ ジョ リオ キュリー 55 ル クロ モンテヴ エルディ (番地なし)
(31) 優先権主張番号	9 1 1 3 8 6 7	(74) 代理人	弁理士 越場 隆
(32) 優先日	1991年11月12日		
(33) 優先権主張国	フランス (F R)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なフッ素含有コポリマーと、その被覆および含浸への応用

(57) 【要約】

【目的】 新規なフッ素含有コポリマーと、その被覆および含浸への利用

【構成】 下記モノマーから得られるコポリマー：

(a) アルケンモノカルボン酸とポリフルオロ化アルコールとのエステル

(b) アルケンモノカルボン酸とアミノアルコールとのエステル

(c) アルキルカルボキシレートまたはアルキルエーテルを有するビニルモノマー

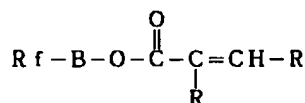
【構成】 塗布または混合によって基剤に耐水性および耐油性が賦与される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記 (a)～(d) のモノマーを下記重量比で共重合して得られるフッ素含有コポリマーまたはその塩または第4化合物：

(a) 【化1】の一般式のポリフルオロ化モノマー、92～50%：

【化1】



(ここで、

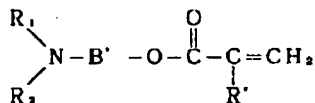
Rfは2～20個、好ましくは4～16個の炭素原子を有する直鎖または側鎖を有するパーフルオロ化基であり、Bは炭素原子を介してOに結合された2価の結合基で、1つ以上の酸素、

硫黄および/または窒素原子を有してもよく、

Rの一方は水素原子を表し、他方は水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す)

(b) 【化2】の一般式のモノマー、1～25%：

【化2】

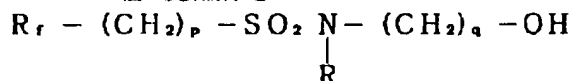


(ここで、

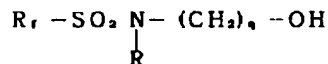
B'は1～4個の炭素原子を有する直鎖または側鎖を有するアルキレン基であり、

R'は水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

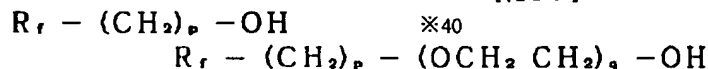
R₁ および R₂ は水素原子または1～18個の炭素原子を*



【化6】



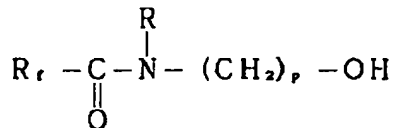
【化7】



【化11】



【化12】



【化13】

*有する直鎖または側鎖を有するアルキル基、ヒドロキシエチルあるいはベンジル基であり、互いに同一でも異なっても良く、あるいは、R₁ と R₂ と窒素原子とが一緒になってモルホリノ、ピペリジノまたはピロリジニル-1基を形成していてもよい)

(c) 【化3】の一般式のビニル誘導体、1～25%：

【化3】



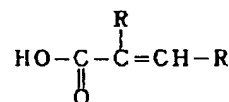
(ここで：R''は1～18個の炭素原子を有するアルキルカルボキシレートまたはアルキルエーテル基である)

(d) 【化1】 【化2】 【化3】の式以外のその他のモノマー、0～10%。

【請求項2】 【化1】のポリフルオロ化モノマー90～70重量%と、【化2】のモノマー8～18重量%と、【化3】のモノマー2～10%と、その他のモノマー0～8%とで構成される請求項1に記載のフッ素含有コポリマー。

【請求項3】 ポリフルオロ化モノマーが、下記【化4】：

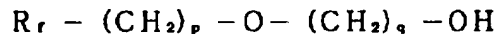
20 【化4】



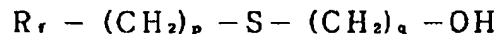
で表されるアルケンモノカルボン酸を用いて下記【化5】から【化14】の式で表されるアルコールで構成される群の中から選択したポリフルオロ化アルコールをエステル化して得られたものである請求項1または2に記載のフッ素含有コポリマー：

30 【化5】

※【化8】

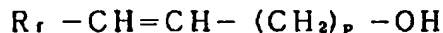


【化9】



【化10】

【化14】



(ここで、R_f と Rは上記と同じものを意味し、pとq

50 は1～20の整数、好ましくは2～4の整数を表し、互い

に同一でも異なってもよい)

【請求項4】 R₁基が互いに異なる〔化5〕から〔化14〕までのモノマーの混合物から得られた請求項3に記載のフッ素含有コポリマー。

【請求項5】 〔化2〕のモノマーがジメチルアミノエチルメタクリレートまたはN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである請求項1~4のいずれか一項に記載のフッ素含有コポリマー。

【請求項6】 〔化3〕のモノマーが酢酸ビニルである請求項1~5のいずれか一項に記載のフッ素含有コポリマー。

【請求項7】 共重合用溶媒としてN-メチルピロリドンまたはその混合物、好ましくはアセトンとの混合物を用いて得られた請求項1~6のいずれか一項に記載のフッ素含有コポリマー。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか一項に記載のフッ素含有コポリマーを含む各種基材、特に紙、ボール紙用の耐油・耐水剤。

【請求項9】 請求項1~7のいずれか一項に記載のフッ素含有コポリマーで処理された物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフッ素含有コポリマーに関するものである。本発明のフッ素含有コポリマーは各種基材、例えば織物、皮、木材、不織布、金属、コンクリート、特に紙およびその類似物を被覆および含浸して耐油性と耐水性とを与えるために使用される。

【0002】

【従来の技術】耐油性および耐水性を与えるためのフッ素化誘導体は種々提案されているが、織物および皮で好ましい特性を示すものを、経済的に許められる範囲で同等な性能を紙およびその類似物で得ようとする場合には、活性成分の量（すなわち炭素に結合したフッ素の量）を極めて多量に使用する必要がある。紙に特に適したクロム錯体はフランス国特許第 1,172,664号、第 2,022,351号およびアメリカ合衆国特許第 3,907,576号で提案されている。この錯体は紙およびその類似物に好ましい耐油性を与えるが、緑色をしていて、基材が着色するため用途が限定される。

【0003】製紙用にはポリフルオロアルキルホスフェートおよびシクロアルキルホスフェート（フランス国特許第 1,305,612号、1,317,427号、1,388,621号および2,055,551号、2,057,793号、2,374,327号、アメリカ合衆国特許第 3,083,224号、3,817,958号、ドイツ国特許第 2,405,042号）と、ヒドロキシプロピルポリフルオロアルキルホスフェート（アメリカ合衆国特許第 3,919,361号）が提案されている。これらは紙に良好な耐油性を与えるが、耐水性を与えることはできないため、これらで処理した紙は水溶液に対して全く耐水性を示さない。また、これらはサイズ性がなく、また、サイズ剤の

効果を大幅に低下させるため、筆記および印刷上問題になる。

【0004】さらに、電子レンジが発達して調理技術が変化した結果、食物包装用に新しい材料を開発する必要が生じている。アルミニウム容器は使用できず、プラスチックは耐熱性に乏しいだけでなく多量の石油を消費し、その分解および再利用の問題も深刻である。従って、ダンボール紙に優れた耐油性と耐水性とを与えることができれば、食物包装材料としてダンボール紙が選択されよう。紙および類似物の処理にパーフルオロ化脂肪族（メタ）アクリル共重合体とプロトン化、第4級化またはN-オキシド化したジアルキルアミノアルキルのカチオン性（メタ）アクリリックエステルとを組み合わせることが提案されている。しかし、この組成物の耐水性および/または耐油性は不十分である（アメリカ合衆国特許第 4,147,851号、ヨーロッパ特許第 0,109,171号）か、長期毒性を生じる疑いのあるモノマー（フランス国特許第 2,476,097号）が含まれるという欠点がある。

【0005】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水で完全に希釈でき、種々の方法（サイズプレスに添加、バルブへ混入）によって紙に塗布でき、その他の添加剤（金属イオン封止剤、保持剤、固着剤など）を用いなくても紙に優れた耐油性と耐水性とを与えることができ、しかも、フッ素量が少ないにもかかわらず、処理紙は水溶液、油脂および表面張力の低い溶媒に対して優れた耐久性を示す新規なフッ素含有物質を提供することにある。本発明の物質は皮、不織布、建設材等の各種支持体の保護にも極めて有効である。

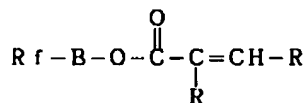
【0006】

30 【課題を解決するための手段】本発明の対象は下記 (a)~(d) のモノマーを下記重量比で共重合して得られるフッ素含有コポリマーにある：

(a) 〔化15〕の一般式のポリフルオロ化モノマー、92~50%、好ましくは90~70%；

【0007】

〔化15〕

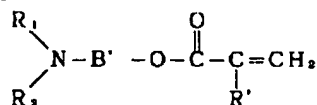


（ここで、Rfは2~20個、好ましくは4~16個の炭素原子を有する直鎖または側鎖を有するパーフルオロ化基であり、Bは炭素原子を介してOに結合された2価の結合基で、1つ以上の酸素、硫黄および/または窒素原子を有してもよく、Rの一方は水素原子を表し、他方は水素原子または1~4個の炭素原子を有するアルキル基を示す）

(b) 〔化16〕の一般式のモノマー、1~25%、好ましくは8~18%；

[0008]

[化16]



(ここで、B' は1~4個の炭素原子を有する直鎖または側鎖を有するアルキレン基であり、R' は水素原子または1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、R、およびR₂ は水素原子または1~18個の炭素原子を有する直鎖または側鎖を有するアルキル基、ヒドロキシエチルあるいはベンジル基であり、互いに同一でも異なっても良く、あるいは、R₁ と R₂ と窒素原子とが一緒になってモルホリノ、ピペリジノまたはピロリジニル-1基を形成していてもよい)

(c) [化17]の一般式のビニル誘導体、1~25%、好ましくは2~10%:

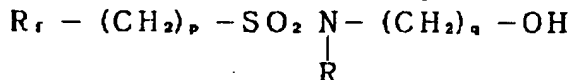
[0009]

[化17]



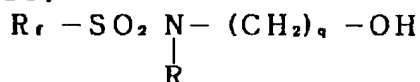
(ここで、R'' は1~18個の炭素原子を有するアルキルカルボキシレートまたはアルキルエーテル基である)

(d) [化15] [化16] [化17]以外のその他のモノマー、0~10%、好ましくは2~10%。本発明はこの*



[0014]

[化21]



[0015]

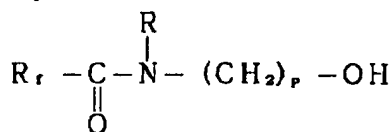
[化22]



[0019]

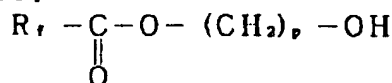
[0020]

[化27]



[0021]

[化28]

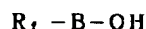


* フッ素含有コポリマーの塩または第4級化合物でもよい。

[0010] [化1]のフッ素含有モノマーは公知の方法で作ることができる。例えば下記[化18]に示す対応するポリフルオロ化アルコール:

[0011]

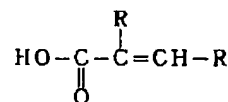
[化18]



を下記[化19]に示すモノカルボキシアルケン酸:

[0012]

[化19]



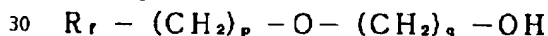
例えばアクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸を用いて、スルホン酸またはp-トルエンスルホン酸のような触媒の存在下でエステル化することによって得られる。[化19]の酸の代わりにそのエステル、無水物またはハライドを用いることもできる。[化18]のポリフルオロ化アルコールの例としては下記[化20]から[化29]を挙げることができる:

[0013]

[化20]

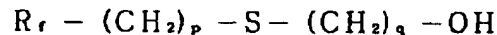
* [0016]

[化23]



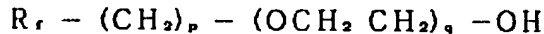
[0017]

[化24]



[0018]

* [化25]

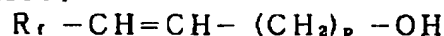


* * [化26]



[0022]

40 [化29]



[0023] (ここで、R_f と R は上記と同じものを意味し、p と q は1~20の整数、好ましくは2~4の整数を表し、互いに同一でも異なってもよい)

経済上の理由から、実用上は互いにR_f 基が異なった化合物の混合物を使用するのが有利である。

[0024] [化16]のモノマーの例としては下記のアミノアルコールのアクリレートおよびメタクリレートを挙げることができる: ジメチルアミノ-2-エタノール、ジエチルアミノ-2-エタノール、ジプロピルア

50

ミノ-2-エタノール、ジ-イソブチルアミノ-2-エタノール、N-tert-ブチルアミノ-2-エタノール、N-tert-ブチル-N-メチルアミノ-2-エタノール、モルホリノ-2-エタノール、N-メチル-N-ドデシルアミノ-2-エタノール、N-エチル-N-オクタデシルアミノ-2-エタノール、N-エチル-N-(エチル-2-ヘキシル)アミノ-2-エタノール、ヒエリジノ-2-エタノール、(ピロリジニル-1)-2-エタノール、ジエチルアミノ-3-プロパノール-1、ジエチルアミノ-2-プロパノール-1、ジメチルアミノ-1-プロパノール-2、ジエチルアミノ-4-ブタノール-1、ジ-イソブチルアミノ-4-ブタノール-1、ジメチルアミノ-1-ブタノール-2およびジエチルアミノ-4-ブタノール-2。これらのエステルは例えばアメリカ合衆国特許第 2,138,763号に記載の方法に従って合成することができる。〔化16〕の好ましいモノマーはジメチルアミノエチルメタクリレートまたはN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである。

〔0025〕本発明で使用可能な〔化17〕に記載のビニルモノマーの例として以下のものを挙げる事ができる：

(1) ビニルエステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「Versaticacid」の名称で市販されている酸のビニルエステル、イソブチル酸ビニル、セネシオ酸ビニル、イソデカノン酸ビニル、ステアシル酸ビニル等
(2) ハロゲン化されていてもよいアルキル-ビニルエーテル、例えば、セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、クロロ-2-エチルビニルエーテル等。〔化17〕の好ましいモノマーは酢酸ビニルである。

〔0026〕本発明で使用可能なモノマー(d)の例としては以下のものを挙げる事ができる：

(1) ハロゲン化されていてもよい低級オレフィン系炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、クロロ-3-イソブテン-1、ブタジエン、イソブレン、クロロ-およびジクロロ-ブタジエン、フルオロ-およびジフルオロブタジエン、ジメチル-2, 5-ヘキサジエン-1, 5、ジイソブチレン等

(2) ハロゲン化ビニル、アリルまたはビニリデン、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化アリル、塩化メタリル等

(3) スチレンとその誘導体、例えば、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -シアノメチルスチレン、ジビニルベンゼン、N-ビニルカルバゾール等

(4) アルキルビニルケトン、例えばメチルビニルケトン

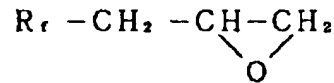
(5) 不飽和酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -クロロ-アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、セネシオン酸、その無水物およびエステル、例えば、アリル、メチル、ブチ

ル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアシルまたはセロソルブアクリレートおよびメタクリレート、ジメチルマレート、エチルクロトネート、メチルマレート、ブチルイタコネート、グリコールまたはポリアルキレングリコールのジアクリレートおよびジメタクリレート等

(6) 下記〔化30〕：

〔0027〕

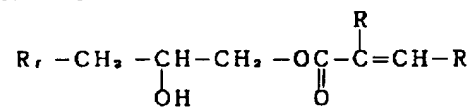
〔化30〕



のフッ素化エポキシドを〔化19〕のアルケンモノカルボン酸と縮合させて得られる下記〔化31〕の不飽和エステル：

〔0028〕

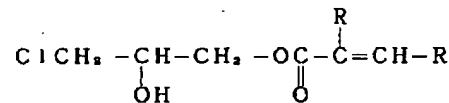
〔化31〕



(7) エピクロロヒドリンを〔化19〕の酸に付加して得られる下記〔化32〕の塩化物：

〔0029〕

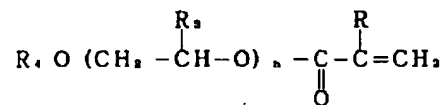
〔化32〕



(8) 下記〔化33〕で表わされるモノ-およびポリ-エチレングリコールまたはプロピレングリコールのエーテルのアクリレートおよびメタクリレート：

〔0030〕

〔化33〕



(ここで、 R_n は水素原子またはメチル基を表し、 R_n はアルキル基を表し、 n は1~10の整数を表す)

(9) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロロ-2-アクリロニトリル、シアノ-2-エチルアクリレート、メチレングルタロニトリル、ビニリデンシアヌール、イソプロピルシアノアクリレートのようなアルキルシアノアクリレート、トリサクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン

(10) アリルアルコール、アリルグリコレート、イソブテンジオール、アリルオキシ-エタノール、o-アリルフェノール、ジビニルカルビノール、グリセロール-アリ

ルエーテル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレアミドおよびマレイミド、N-(シアノエチル)アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)アクリルアミドおよびメタクリルアミド、N-(アルコキシメチル)アクリルアミドおよびメタクリルアミド、グリオキサールビスアクリルアミド、ソジウムアクリレートまたはメタクリレート、スルホ-2-エチルアクリレート、ビニル-スルホン酸およびスチレン-p-スルホン酸およびそのアルカリ塩、アミノ-3-クロトノニトリル、モノアリルアミン、ビニルピリジン、グリシジルアクリレートまたはメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクロレイン

(11)アリルエステル、例えばアリルアセテートおよびアリルヘプタノエート。

【0031】本発明の共重合体は公知の方法でモノマーを不活性溶媒またはその混合物中で共重合させて得られる。不活性溶媒としてはケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、アルコール（例えば、イソプロパノール）、エステル（例えば、酢酸エチルまたは酢酸ブチル）、エーテル（例えば、ジイソプロピルエーテル、エチレンまたはプロピレングリコールのエチルエーテルまたはメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン）、脂肪族または芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素（例えば、パークロロエチレン、トリクロロ-1, 1, 1-エタン、トリクロロトリフルオロエタン）、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン-2、ブチロアセトン、DMSO、グリコールエーテルおよびその誘導体を挙げることができる。水と混和性のある溶媒を使用するのが好ましい。

【0032】本出願人は、重合用溶媒としてN-メチルピロリドン-2 (NMP) またはNMP/アセトン混合物の2成分溶媒が好ましいことを見出した。これらの溶媒を使用すると完全に透明で安定な溶液が得られ、塗布特性（特に紙に対する塗布特性）が向上する。特に、イソプロパノールおよび/またはその2成分溶媒または3成分溶媒を用いて得られたものに比べて塗布特性が大幅に向上する。モノマーの合計濃度は5~60重量%の範囲で変えることができる。共重合はモノマーの重量に対して開始剤を0.1~1.5%用いて行う。開始剤としては過酸化物、例えばベンジルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、スクシニルパーオキシド、tert-ブチルパーバレートやアゾ化合物、例えばアゾ-2, 2'-ビス-イソプロピルニトリル、アゾ-4, 4'-ビス-(シアノ-4-ペンタノイック)アシド、アゾカルボンアミドを使用することができる。また、紫外線や光重合開始剤、例えばベンゾフェノン、メチル-2-アントラキノンまたはクロロ-2-チオキサントン等の存在で重合することもできる。ポリマー鎖の長さはアルキルメルカプタン、四塩化炭素またはトリフェニルメタン等の連鎖移動

剤を必要に応じてモノマー合計重量に対して0.05~1%用いて調節することができる。反応温度は室温から反応混合物の沸点までの広い範囲で変えることができる。好ましくは60~90℃で行う。

【0033】コポリマーの塩化は強酸またはある程度強い無機酸または有機酸すなわち解離定数または一次解離定数が 10^{-1} 以上である酸を用いて行うことができる。酸の例としては塩酸、臭化水素酸、スルホン酸、硝酸、リン酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸または乳酸を挙げることができる。好ましくは酢酸を使用する。ポリマーを塩化する代わりに四級化剤、例えばヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ベンジルクロライド、トリチルリン酸、メチルp-トルエンスルホン酸を用いて四級化することもできる。得られたコポリマー溶液は必要に応じて重合溶媒、その他の溶媒または溶媒と水との混合物で希釈することができる。環境問題から、水で希釈するのが好ましい。必要な場合には溶媒を除去してコポリマーを単離することもできる。

【0034】本発明の共重合体によって耐油性および耐水性が賦与される基材としては基本的に紙、ボール紙およびその関連物を挙げることができる。その他の材料としては、例えばセルロースまたは再生セルロースをベースとする織布または不織布、天然または人造繊維、例えば木綿、酢酸セルロース、羊毛、絹をベースとする織布または不織布、人工繊維または合成繊維をベースとする織布または不織布、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル繊維、皮、プラスチック材料、硝子、木材、金属、磁器、煉瓦および塗装面などを挙げることができる。紙およびボール紙の場合には、本発明のコポリマー溶液は原則的に水溶液として施す（塗布、applier）されるが、必要に応じて溶媒溶液または水と溶媒との混合溶液で塗布することができ、この塗布は公知の方法、例えば塗布、含浸、浸漬、スプレー、ブラッシング、パディング、ローラー等で行うことができる。紙に水溶液を用いる場合には、本発明の共重合体を既に仕上げ処理の終わった支持体の表面に塗布する（好ましくは紙の重量に対して0.05~0.2%のフッ素量）か、紙の材料に直接混合する、換言すれば、原料パルプに直接混合する（好ましくはパルプ重量に対して0.2~0.4%のフッ素量）ことができる。こうして処理された支持体を室温またはそれ以上の温度で乾燥し、必要な場合には熱処理（支持体の種類によるが250℃以下）を施したものは優れた耐油性および耐水性を示す。

【0035】本発明のコポリマーを基材に強固に固着させ且つ特殊効果を与えるために、このコポリマーと、一定の添加剤（adjuvants）、ポリマー、熱縮合生成物およびこれらを支持体と架橋させることができる触媒とを一緒に使用するのが有利な場合がある。これらの例としては、尿素またはメラミンホルムアルデヒドの縮合物また

は予備縮合物、メチロール-ジヒドロキシエチレン-尿素およびその誘導体、ウロン、メチロール-エチレン-尿素、メチロール-プロピレン-尿素、メチロール-トリアゾン、ジシアンジアミド-ホルムアルデヒドの縮合物、メチロール-カルバメート、メチロール-アクリルアミドまたはメタクリルアミド、これらのポリマーまたはコポリマー、ジビニルスルホン、ポリアミドおよびそのカチオン誘導体、ジグリシジルグリセロールのようなエポキシ誘導体、(エポキシ-2, 3-プロピル)トリメチルアンモニウムクロライドのようなエポキシプロピルトリアルキル(アリール)アンモニウムハライド、N-メチル-N-(エポキシ-2, 3-プロピル)モルホリニウムクロライド、クロロエポキシプロパンおよびジクロロプロパノールのようなハライド誘導体、エチレン*

*グリコールのクロロメチルエーテルのビリジニウム塩、カチオン性の酸化スターチまたは両性スターチを挙げることができる。

【0036】本発明で処理した基剤の性能を評価するために以下の試験を実施した。

(1) 耐油性試験-キット値

この試験は「TAPPI」の第50巻、10号、第152A頁および153A頁に規格RC 338 およびUM 511として記載されているもので、リシン油、トルエンおよびヘプタンの混合物による基剤の耐油性を測定する。上記3物質の含有量は以下の通り：

【0037】

【表1】

キット値	リシン油量	トルエン量	ヘプタン量
1	200	0	0
2	180	10	10
3	160	20	20
4	140	30	30
5	120	40	40
6	100	50	50
7	80	60	60
8	60	70	70
9	40	80	80
10	20	90	90
11	0	100	100
12	0	90	110

【0038】試験は、処理済みの紙の上に上記混合物を静かに滴下し、油滴を15秒間紙の上に保持し、その後、紙またはボール紙の外観を観察して表面が茶色になって観察される湿潤度または油の浸透度を記録する。紙に湿りまたは浸透が見られなかった混合物の中でヘプタンの含有量が最大のものがその紙の「キット値」となり、処理済み紙の耐油性の度合いと見なされる。キット値が高い程、紙の耐油性が良いということになる。

【0039】(2) 「耐溶媒性」試験

この試験では、長方形の基材サンプル(10cm×1cm)の長手方向1cmを0.5g/lのオルガノールレッドBSで着色した無水テレペンチン油中に浸漬する。浸漬は閉じたクロマトグラフィー槽内で24時間行う。その後、着色液体が被試験基材の液体に浸漬されなかった部分へ上昇して形成されるスポットの面積(mm²)を測定する。

【0040】(3) 「耐水性」試験

この試験では、長方形の基材サンプル(10cm×1cm)を長手方向1cmを0.5g/lのロダミンBで着色した水に浸漬する。浸漬は閉じたクロマトグラフィー槽内で24時間行う。その後、着色液体が被試験基材の液体に浸漬さ

れなかった部分へ上昇して形成されるスポットの面積(mm²)を測定する。

【0041】(4) 「コップ、COBB」試験

コップ・ロウエ(Cobb and Lowe)の試験(TAPPI規格T 441、Central Laboratory Test Comity of the Swedish Papermaking Industry(P. C. A. 13-59)は、深さ1cmの水につけた紙が、1平方センチメートルあたり1分間に吸収する水の量(g)を測定する。

【0042】(5) 「防油性」試験

いくつかの支持体については、AATCC Technical Manual, Test Method 118-1972に記載の方法に従って防油性を測定した。この試験は次第に表面張力を小さくした一連の油性液体を使用して基材の非湿潤特性(non-mouillabilite)を測定するものである(Textile Research Journal, 1969年5月、第451頁)。

【0043】(6) 「耐静水圧」試験

この試験は1966年のフランス規格G 07-057に記載されている。この試験では、サンプルを容器上に水平に置き、3個所で水の透過が見られるまで基材の裏面より次第に強い水圧に加えていく。3個所目に水の透過が見ら

れた時点の水圧を記録する。この静水圧で基材の水透過に対する抵抗度を測定する。

【0044】(7)「防水性」試験

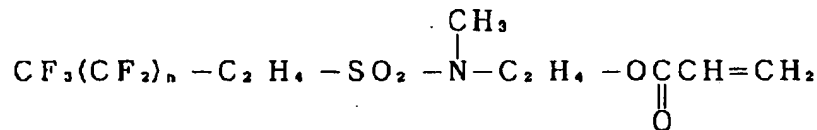
防水性は1～10までの番号を付けた試験溶液を用いて測定する。試験溶液は下記の重量比の水とイソプロパノールとの混合物である。

【0045】

【表2】

試験溶液	水	イソプロパノール
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

【0046】この試験では上記混合物を処理済み基材上*

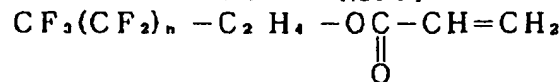


(ここで、nは5、7、9、11、13であり、これらの平均比率は57/30/9/3/1である)

【0049】窒素雰囲気下で85℃で6時間加熱した後、150部の水に溶解した8部の酢酸を添加する。これを1時間75℃に保った後に室温まで冷却する。本発明コポリマーの溶液(S₁) 370部が得られる。この溶液の乾燥物は27.9%であり、フッ素の含有量は9.75%である。

【0050】実施例2

実施例1を繰り返すが、ジメチルアミノエチルメタクリ※



(ここで、nは5、7、9、11、13で、これらの平均重量比は1/63/25/9/3である)のフッ素含有アクリレート混合物81.4部と、ジメチルアミノエチルメタクリレート16部と、90部のプロピレングリコールメチルエーテルに酢酸ビニル10部を加えたものと、アセトン10部とを、0.8部の4, 4'-アゾビス(シアノー4-ペンタン)酸の存在下で共重合する。実施例1と同様に希釈した後に溶液(S₂) 370部を得る。この溶液の乾燥物重量は23%であり、フッ素含有量は11%である。

【0053】(3b) 実施例1、2および3(a) で得られ

*に滴下してその影響を観察する。30秒接触して、紙に浸透または湿潤が見られなかった混合物の中でイソプロパノールの含有量が最も高い溶液の番号を評価値にする。

【0047】

【実施例】

実施例1

攪拌器、温度計、還流冷却器、分液漏斗、窒素供給器および加熱装置を備えた500容量部の反応容器に、90部のN-メチルピロリドン-2と、20部のアセトンと、16部のジメチルアミノエチルメタクリレートと、10部の酢酸ビニルと、0.8部の4, 4'-アゾビス(シアノー4-ペンタン)酸と、81.4部の下記【化34】のフッ素化スルファミドアルコールのアクリレートの混合物とを導入する。

【0048】

【化34】

20

※レートを同重量のN-tert-ブチルアミノエチルに代える。本発明コポリマーの溶液(S₂) 375部が得られる。この溶液の乾燥物は27.3%であり、フッ素の含有量は9.5%である。

【0051】実施例3

(3a) 実施例1と同じ装置および同じ方法で、下記【化35】:

【0052】

【化35】

た各コポリマーを、サイズプレスでペーパー処理したものを、フッ素の含有量を同一にして、下記のものと比較試験した:

(A) 実施例1に記載のポリフルオロ化モノマー85%と、アメリカ合衆国特許第4,147,851号の実施例1に記載の方法で合成したN-酸化し且つ塩化したジメチルアミノエチルメタクリレート15%とをベースとするコポリマー

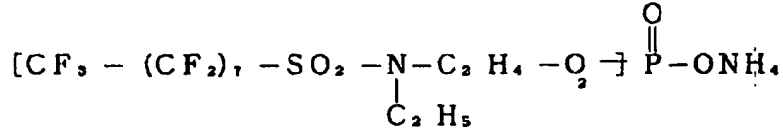
(B) 実施例1に記載のポリフルオロ化モノマーの混合物70%と、アメリカ合衆国特許第4,147,851号の実施例2に記載の方法で合成したN-酸化し且つ塩化したジメチ

50

ルアミノエチルメタクリレート30%とをベースとするコ *下記〔化36〕:

ポリマー [0054]

(C) フランス国特許第1,317,427号の実施例5に記載の* [化36]



のポリフルオロ化アルコールのホスフェート

※ r) 社のレタミノール (Retamino1 E) (3%)。この紙の重量は70g/m²である。

以上の物質を下記組成のサイズ処理を行っていない紙に 10 塗布した:

1リットル当たり 0.7gのフッ素を含む5つの浴を準備した。各浴の組成は以下の表の通り。

(1) 広葉樹および樹脂木(それぞれ60%および40%)をベースとした漂白クラフトパルプを35°SRまで精製したもの

[0055]

[表3]

(2) 添加剤: タルク (15%)、保持剤: バイエル (Baye ※

浴の成分 (g/l)	浴番号					
	1	2	3	4	5	6
実施例1の溶液S ₁ 実施例2の溶液S ₂ 実施例3aの溶液S ₃ コポリマーAの溶液 不揮発性物質16.6% フッ素 6.5%含有 コポリマーBの溶液 不揮発性物質15.3% フッ素 4.9%含有 コポリマーCの溶液 不揮発性物質35.7% フッ素18.8%含有 水	7.2 992.8	 7.4 992.6	 6.4 993.6	 10.8 989.2	 14.4 985.6	 3.8 996.2
合計	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

5枚の紙は各浴でサイズプレスした。除去率は約85%にした。紙は110℃で1分30秒間乾燥した。得られた紙の特性は以下の表に未処理の紙と比較してまとめて示して

ある。

[0056]

[表4]

特性	処理を行った浴の番号						未処理紙
	1	2	3	4	5	6	
耐油性 (キット値)	9	8/9	9	9	5	9	0
耐水性 しみ領域 (mm ²)	55	70	90	207	477	>700	>700
耐溶媒性 しみ領域 (mm ²)	0	40	20	140	780	155	>900

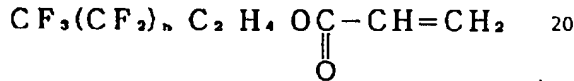
この表の結果から本発明のコポリマーは紙に優れた耐油性および耐水性を与えることがわかる。

【0057】実施例4

実施例1の操作を繰り返すが、フッ素化スルファミドアルコールのアクリレート混合物を下記〔化37〕：

【0058】

〔化37〕



*

＊（ここで、nは5、7、9、11、13であり、これらの平均重量比は1/63/25/9/3である。のフッ素化アルコールのアクリレート混合物に代えた。得られたコポリマー溶液（S4）370部の乾燥物重量は25%であり、フッ素の含有量は12%である。

（4a）S4および（C）の濃度を変えてサイズプレス処理用の浴を調製した。（下記の表参照）

【0059】

〔表5〕

浴の成分 (g/l)	浴番号							
	7	8	9	10	11	12	13	14
S4溶液	6	8	10	12				
C化合物溶液								
不揮発性物質35.7%					6	8	10	12
フッ素18.8%含有								
水	994	992	990	988	994	992	990	988
合計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

【0060】CおよびS4が同じ濃度の場合には、C含有水溶液のフッ素含有量はS4溶液のフッ素含有量よりも体系的に高くしてある。例えば濃度が6.0g/lの溶液のフッ素濃度はCの場合は1.1g/l、S4の場合は0.7g/lに相当する。これらの物質を、広葉樹をベースとした漂白クラフトのバルブを25°SRまで精製したものより成る66.2g/m²の紙にサイズプレスで塗布し

た。除去率は約110%にした。フランク社（Frank company）の装置で減圧下に110℃で1分30秒、続いて90℃で5分間乾燥させた後に、処理した紙と未処理の紙とをカップ試験および耐油性試験（キット値）した。結果は以下の表に示す。

【0061】

〔表6〕

特性	浴番号								未処理紙
	7	8	9	10	11	12	13	14	
コップ値 g/m ²	31	26	28	28	190	190	190	190	190
耐油性 キット値	9	10	12	12	9	9	10	10	0

この表から分るように、本発明のコポリマーで処理した紙（浴番号7～10）はサイズ性が非常に高く、耐油性も非常に良い。

【0062】(4b) 広葉樹をベースとした漂白クラフトのバルブを25°SRまで精製したもの20gを硫酸を用いてpHを6.5に調整した2.4リットルの水に45分間で分散させながら、攪拌下に以下のものを分散液に添加した：

- (1) 0.5gのS4溶液、または
(2) 0.3gのCに0.2gの保持剤、サンドズ(Sandoz)社製のカルタレチンを添加したもの。

* 以上のようにして調製された水性バルブは0.06gのフッ素を含有する。これを270gずつ9画分に分け、それぞれを攪拌下に2.0リットルの水で希釈する。フランクの製紙機のボール中で真空濾過で9枚の紙(formette)にした。得られた紙をフランクの製紙機のプレート上で90°Cで5分間減圧乾燥した。このように製紙段階で処理した紙の特性は以下の表に未処理の紙と比較してまとめて示してある。

【0063】

*20 【表7】

特性	処理に使用した溶液		未処理の紙
	S4	C	
耐油性 (キット値)	12	12	0
コップ値 (g/m ²)	25	190	190

この表から分るように、製紙段階で本発明のコポリマー(S4)で処理した紙は非常に高い防油性と優れたサイズ度を示す。

【0064】実施例5

実施例1と同じ装置に、100部のN-メチルピロリドンと、14部のN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと、5部の酢酸ビニルと、0.8部の4,4'-アゾビス(シアノ-4-ペンタン)酸と、81.4部の実施例4に記載のフッ素化モノマー混合物とを入れる。窒素雰囲気下で85°Cで10時間加熱した後、8部の酢酸を160部の水に加えたものを添加し、混合物を75°Cで1時間保った後、室温まで冷却する。得られる本発明溶液(S5)360部の乾燥物量は23.5%であり、フッ素含有量は12%である。この溶液(S5)のASTM規格D3828に準じて測定した引火点は0～100°Cの間にはなかった。

(5a) 実施例(4b)の方法でコポリマー(S5)を0.6gにした場合の紙の特性は以下の通り：

耐油性(キット値) 11
コップ値 43 g/m²

(5b) S5の濃度を8g/lにしたサイズプレス用浴を

調製した。実施例4aと同じ方法を用いた場合のコポリマーが紙に与える特性は以下の通り：

防油性(キット値) 10
コップ値 30 g/m²

【0065】実施例6

実施例1の方法を繰り返すが、以下を用いた。90部のN-メチルピロリドン、15部のN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、7.5部の酢酸ビニル、20部のアセトン、0.8部の4,4'-アゾビス(シアノ-4-ペンタン)酸および実施例4に記載のフッ素化モノマー混合物81.4部。重合および希釈は実施例4と同様に行った。得られた溶液(S6)355部の乾燥物量は24%であり、フッ素含有量は11.9%である。

(6a) 実施例(5a)と同じ方法および比率でコポリマーを紙に施した場合の紙の特性は以下の通り：

耐油性(キット値) 12
コップ値 21 g/m²

(6b) (S6)の濃度を8g/lにしてサイズプレス用浴を調製し、実施例(3b)と同じ条件でコポリマーを紙に塗布した場合の紙の特性は以下の通り：

耐油性 (キット値)	21
耐水性 (しみ領域)	11
耐溶媒性 (しみ領域)	120 mm ²
	0

【0066】実施例7

実施例4と同じ操作を繰り返すが、N-メチルピロリドンに等量のイソプロパノールに代えた。得られた溶液 (S7) 360部の乾燥物量は25%で、フッ素の含有量は12%である。N-メチルピロリドンで合成した溶液 (S*

22

*4) は均質溶液であるが、溶液 (S7) 濁っていて、沈降分離し易い傾向がある。(S7) または (S4) の濃度を8g/lにして、サイズプレス用浴を調製した。実施例(3b)と同様な条件下で塗布した場合、上記コポリマーは紙に以下の特性を与える。

【0067】

【表8】

特性	処理溶液	
	S4	S7
耐油性 (キット値)	12	8
耐水性		
しみ領域 mm ²	100	270
耐溶媒性		
しみ領域 mm ²	0	0

重合溶媒としてイソプロパノールの代りにN-メチルピロリドンを使用することによって完全に透明で安全な溶液が得られるだけでなく、最終製品の塗布特性が大幅に向上することが明らかとなった。

【0068】実施例8

実施例5の方法を繰り返すが、以下の材料を用いた。100部のN-メチルピロリドンと、16部のN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと、3部の酢酸ビニルと、7部のブチルメタクリレートと、0.8部の4、4'-アゾービス (シアノ-4-ベンタノン) 酸と、実施例4に記載のフッ素化モノマー混合物81.4部。得られた溶液 (S8) 355部の乾燥物量は26.9%であり、フッ素含有量は13%である。(S8) の濃度が7.5g/lであるサイズプレス用浴を調製し、実施例(3b)と同じ条件で塗布すると、コポリマーによって紙に以下の特性が与えられた：

耐油性 (キット値)	10
耐水性 (しみ領域)	70 mm ²

20※耐溶媒性 (しみ領域) 0

【0069】実施例9

実施例6を繰り返すが、以下の材料に変えた。90部のN-メチルピロリドン、14部のN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、3部の酢酸ビニル、20部のアセトン、0.8部の4、4'-アゾービス (シアノ-4-ベンタノン) 酸および実施例4に記載のフッ素化モノマー混合物81.4部。実施例4と同様に重合し、希釈した。得られた溶液 (S9) 340部の乾燥物量は24%であり、フッ素含有量は12.6%である。20部の溶液 (S9) と、980部の水とからなる浸漬浴中にポリプロピレン不織布をスクイズ比138%で漬け(foularde)、サーモコンデンサーBENZ内で3分間、120℃で乾燥した。下記の表は処理した不織布の特性を未処理の不織布と比較したものである。

【0070】

【表9】

特性	ポリプロピレン不織布	
	処理	未処理
防水性 (水/IPA 試験)	3	1
耐静水圧 NF G07-057-(1966) (cm 水)	32	20

【0071】実施例10

実施例1と同じ条件下で、16部のN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと、3部の酢酸ビニルと、実施例4に記載のフッ素含有モノマー混合物81.4部とを90部

のN-メチルピロリドンおよび20部のアセトン中で0.8部の4、4'-アゾービス (シアノ-4-ベンタノン) 酸の存在下に重合させた。8部の酢酸を135部の水に加えたもので希釈して得られる本発明ポリマーの溶液 (S

10) 355部の乾燥物量は24.4%であり、フッ素含有量は12.6%である。この溶液S10は縮充機(foulon)で皮を処理する際に使用した。操作の手順は以下の通り：

【0072】先ず最初に、当業者に周知の以下の方法で、子牛皮を再なめし、染色、処理した：

(1) 再湿潤

40℃の水 1000%

アンモニア 2%

回転 60分

(2) 洗浄

40℃の水 1000%

回転 10分

(3) 再なめし

40℃の水 1000%

再なめし剤 クロミタンB

(Chromitan B)バスフ社製 10%

回転 90分

(4) 洗浄

40℃の水 1000%

回転 10分

(5) 染色-明礬なめし

50℃の水 1000%

アンモニア 1%

回転 5分

染色剤 ルガニル青

* (Luganil Blue NL)

4%

バスフ社製

回転 60分

ヘキスト社製ダーミノルリッカー

(Derminol-Licker EMP)

トーイングオイル 6%

回転 60分

ギ酸 2%

回転 15分

10 ギ酸 2%

回転 15分

pH 3.4付近

パーセンテージは皮の重量に対する値である。

【0073】次に、以下の条件で防水加工および防油加工を行った：

(1) 40℃の水 500%

S10溶液 6%

回転 30分

(2) 洗浄

20 20℃の水 1000%

回転 5分

こうして処理された皮の特性は対照としての未処理の皮と共に以下の表に示してある。

【0074】

* [表10]

特性	子牛革	
	処理	未処理
防水性 (水/IPA 試験)	3	0
防油性 AATCC 118規格 (1972)	4	0

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/277

D 2 1 H 19/20

(72)発明者 クリスチャン コレット

フランス国 75005 バリ リュ ヴォー
ケラン19

(72)発明者 ジャン-マルク コルバル

フランス国 60180 ノジャン-シュール
-オワーズ アヴニユ サン-テグジュベ
リ 1

(72)発明者 アンドレ デサン

フランス国 60600 クレルモン リュ
デ ラック ブーランクール 17ペー

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.